

22 ANSWER 15 OF 20 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 AN 1998:402644 CAPLUS  
 DN 129:88072  
 TI Phase change-type optical recording material  
 IN Tominaga, Junji; Kikukawa, Takashi; Kuribayashi, Isamu; Takahashi, Makoto  
 PA TDK Corp., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM B41M005-26  
 ICS C23C014-06; G11B007-24  
 CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other  
 Reprographic Processes)  
 Section cross-reference(s): 56

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10166738	A2	19980623	JP 1996-346749	19961210
PRAI	JP 1996-346749		19961210		
AB	The material comprises [(InaAgbTe1-a-b)1-cSbc]1-dMd (M = H, <u>Si</u> , <u>C</u> , <u>V</u> , <u>W</u> , <u>Ta</u> , Zn, Ti, Ce, Tb, Y; a = 0.1-0.3; b = 0.1-0.3; c = 0.5-0.8; d = 0-0.05 at.%). The material has scattering peaks I1 and I2 at Raman shift 113-117 and 123-127 cm-1 resp. in Raman spectrum and half-value width of I2 is larger than that of I1. The material may have scattering peaks III1 and III2 at Raman shift 105-125 and 140-160 cm-1 resp. in Raman spectrum and the intensity of III1 is stronger than that of III2. The material shows high sensitivity, modulation, and stable recording and reading properties.				
ST	phase change optical recording material; Raman shift optical recording material; indium silver tellurium antimony optical recording				
IT	<b>Optical disks</b> Optical recording materials (phase change-type <b>optical</b> recording material contg. indium silver tellurium antimony compd.)				
IT	197725-27-2 197725-28-3 197725-30-7 197725-31-8 209473-64-3 209473-65-4 RL: DEV (Device component use); USES (Uses) (phase change-type optical recording material contg. indium silver tellurium antimony compd.)				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-166738

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26 Y
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06 K
G 1 1 B 7/24	5 1 1	G 1 1 B 7/24 5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-346749

(22) 出願日 平成8年(1996)12月10日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 富永 淳二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 菊川 隆

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 栗林 勇

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録材料および光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 第1に、変調度および記録感度が高い相変化型光記録媒体を実現する。第2に、変調度が高く、また、初回の書き換えから安定した記録再生特性が得られる相変化型光記録媒体を実現する。

【解決手段】 In、Ag、TeおよびSbを所定量含有する光記録材料であり、第1の態様では、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $113\sim 117\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-1と、ラマンシフトが $123\sim 127\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-2とが存在し、前記散乱ピークI-2の半値幅が前記散乱ピークI-1の半値幅よりも大きい。第2の態様では、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $105\sim 125\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-1と、ラマンシフトが $140\sim 160\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-2とが存在し、散乱ピークII-1の強度が散乱ピークII-2の強度よりも大きい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式  $\{(I_n A_g b T_e)_{1-a-b}\}_{1-c} S_{b_c}\}_{1-d} M_d$

(上記式において、Mは、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Ce、TbおよびYから選択される少なくとも1種の元素であり、

a=0.1~0.3、

b=0.1~0.3、

c=0.5~0.8、

d=0~0.05

である)で表される組成(原子比)を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $113\sim 117\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-1と、ラマンシフトが $123\sim 127\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-2とが存在し、前記散乱ピークI-2の半値幅が前記散乱ピークI-1の半値幅よりも大きいものである光記録材料。

【請求項2】ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $170\sim 185\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-3が存在し、この散乱ピークI-3の強度が前記散乱ピークI-1の強度および前記散乱ピークI-2の強度の0.25倍以下である請求項1の光記録材料。

【請求項3】式  $\{(I_n A_g b T_e)_{1-a-b}\}_{1-c} S_{b_c}\}_{1-d} M_d$

(上記式において、Mは、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Ce、TbおよびYから選択される少なくとも1種の元素であり、

a=0.1~0.3、

b=0.1~0.3、

c=0.5~0.8、

d=0~0.05

である)で表される組成(原子比)を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $105\sim 125\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-1と、ラマンシフトが $140\sim 160\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-2とが存在し、散乱ピークII-1の強度が散乱ピークII-2の強度よりも大きいものである光記録材料。

【請求項4】請求項1~3のいずれかの光記録材料からなる記録層を有する光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、相変化型の光記録材料と、これを用いた光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型のものは、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させて記録を行い、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出することにより再生を行うものである。相変化型の光記録媒体は単一の光

ビームの強度を変調することによりオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【0003】相変化型の光記録媒体には、結晶状態と非晶状態とで反射率の差が大きいこと、非晶状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te系材料が用いられることが多いが、最近、カルコバイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。

【0004】カルコバイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコバイライト型化合物は、化学周期律表を用いるとIb-IIIb-VIb<sub>2</sub>やIIb-IVb-Vb<sub>2</sub>で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を2つ積み重ねた構造を有する。カルコバイライト型化合物はX線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基本的な特性は、例えば月刊フィジクスvol.8, No.8, 1987, pp-441や、電気化学vol.56, No.4, 1988, pp-228などに記載されている。

【0005】これらのカルコバイライト型化合物の中で特にAgInTe<sub>2</sub>は、SbやBiを用いて希釈することにより、線速度7m/s前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている(特開平3-240590号公報、同3-99884号公報、同3-82593号公報、同3-73384号公報、同4-151286号公報等)。

【0006】このようなカルコバイライト型化合物を用いた相変化型光記録媒体の他、特開平4-267192号公報や特開平4-232779号公報、特開平6-166268号公報には、記録層が結晶化する際にAgSbTe<sub>2</sub>相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

【0007】相変化型光記録媒体では、通常、真空成膜装置などを用いて記録層を形成しているため、形成直後の記録層は非晶質状である。これを書き換え型の媒体として利用する場合には、一般に初期化と呼ばれる操作により、記録層を結晶化する。初期化操作では、記録層を加熱・徐冷することにより、結晶化する。初期化後、書き換え(オーバーライト)用レーザー光を照射すると、記録パワーを加えた領域では記録層が溶融し、続く急冷により非晶質ないし微結晶となって反射率が低下し、記録マークとなる。一方、消去パワーを加えた領域では変化は生じず、初期化後の反射率が維持される。これ以降の書き換えの際にも、新たに記録マークとする部位で記録パワーを加え、その他の部位では消去パワーを加える。照射前の状態が結晶質であっても非晶質ないし微結晶であっても、記録パワーを加えた部位は全て非晶質ないし微結晶の記録マークとなり、また、消去パワーを加えた部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。

【0008】相変化型光記録媒体に要求される基本的な

特性としては、変調度、記録感度などが挙げられる。しかし、 $\text{AgSbTe}_2$  相が生成する相変化型光記録媒体においては、これらの諸特性が良好となる記録層の結晶構造については知られておらず、これらの特性の良好な光記録媒体を確実に得ることは難しかった。

【0009】また、従来の相変化型記録媒体では、初期化後、安定した消去率を得るまでには書き換えを何回か繰り返す必要があった。このため、一般に、10回程度書き換えを繰り返してから特性評価を行っていた。 $\text{AgSbTe}_2$  相が生成する相変化型光記録媒体において消去率が不安定となるのは、初期化処理直後の書き換え時には $\text{AgSbTe}_2$  結晶相や $\text{In-Te}$  結晶相の生成が完全ではないからと考えられるが、その詳細は不明であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、変調度および記録感度が高い相変化型光記録媒体を実現することである。本発明の他の目的は、変調度が高く、また、初回の書き換えから安定した記録再生特性が得られる相変化型光記録媒体を実現することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)のいずれかの構成により達成される。

(1)

式  $\{(\text{In}_a \text{Ag}_b \text{Te}_{1-a-b})_{1-c} \text{Sb}_c\}_{1-d} \text{M}_d$

(上記式において、Mは、H、Si、C、V、W、T、a、Zn、Ti、Ce、TbおよびYから選択される少なくとも1種の元素であり、

$a=0.1\sim0.3$ 、

$b=0.1\sim0.3$ 、

$c=0.5\sim0.8$ 、

$d=0\sim0.05$

である)で表される組成(原子比)を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $113\sim117\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-1と、ラマンシフトが $123\sim127\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-2とが存在し、前記散乱ピークI-2の半値幅が前記散乱ピークI-1の半値幅よりも大きいものである光記録材料。

(2) ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $170\sim185\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-3が存在し、この散乱ピークI-3の強度が前記散乱ピークI-1の強度および前記散乱ピークI-2の強度の0.25倍以下である上記(1)の光記録材料。

(3)

式  $\{(\text{In}_a \text{Ag}_b \text{Te}_{1-a-b})_{1-c} \text{Sb}_c\}_{1-d} \text{M}_d$

(上記式において、Mは、H、Si、C、V、W、T、a、Zn、Ti、Ce、TbおよびYから選択される少なくとも1種の元素であり、

$a=0.1\sim0.3$ 、

$b=0.1\sim0.3$ 、

$c=0.5\sim0.8$ 、

$d=0\sim0.05$

である)で表される組成(原子比)を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが $105\sim125\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-1と、ラマンシフトが $140\sim160\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-2とが存在し、散乱ピークII-1の強度が散乱ピークII-2の強度よりも大きいものである光記録材料。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかの光記録材料からなる記録層を有する光記録媒体。

【0012】

【作用および効果】本発明では、ラマンスペクトルに上記したような所定の散乱ピークが存在する光記録材料を用いることにより、上記目的を達成した。具体的には、第1の態様では、 $\text{AgSbTe}_2$  由来の上記散乱ピークI-2の半値幅を、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  由来の上記散乱ピークI-1のそれよりも大きくすることにより、変調度および記録感度が高い光記録媒体が実現する。一方、第2の態様では、ラマンスペクトルに $\text{Sb-Sb}$ 由来の2種の散乱ピーク(上記したII-1およびII-2)しか実質的に存在しないものとし、かつ、散乱ピークII-1の強度を散乱ピークII-2の強度よりも大きくすることにより、変調度が高く、また、初回の書き換えから安定した記録再生特性を示す光記録媒体が実現する。

【0013】第2の態様から、初回の書き換え時から安定した記録再生特性を得るためにはSbの十分な結晶化が必要であることがわかるが、このことは本発明において初めて提案されたことである。上記したように、従来は、 $\text{AgSbTe}_2$  結晶相や $\text{In-Te}$  結晶相が十分に存在すればよいと考えられていた。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0015】記録層

本発明の光記録媒体の記録層は、下記の光記録材料から構成される。

【0016】光記録材料の構成元素の原子比を

式  $\{(\text{In}_a \text{Ag}_b \text{Te}_{1-a-b})_{1-c} \text{Sb}_c\}_{1-d} \text{M}_d$

で表したとき、好ましくは

$a=0.1\sim0.3$ 、

$b=0.1\sim0.3$ 、

$c=0.5\sim0.8$ 、

$d=0\sim0.05$

であり、より好ましくは

$a=0.11\sim0.28$ 、

$b=0.15\sim0.28$ 、

$c=0.55\sim0.65$ 、

$d=0.005\sim0.05$   
である。

【0017】aが小さすぎると、記録材料中のIn含有率が相対的に低くなりすぎる。このため、記録マークの非晶質化が不十分となって変調度が低下し、また、信頼性も低くなってしまふ。一方、aが大きすぎると、記録材料中のIn含有率が相対的に高くなりすぎる。このため、記録マーク以外の反射率が低くなって変調度が低下してしまふ。

【0018】bが小さすぎると、記録材料中のAg含有率が相対的に低くなりすぎる。このため、記録マークの再結晶化が困難となって、繰り返しオーバーライトが困難となる。一方、bが大きすぎると、記録材料中のAg含有率が相対的に高くなり、過剰なAgが記録および消去の際に単独でSb相中に拡散することになる。このため、書き換え耐久性が低下すると共に、記録マークの安定性および結晶質部の安定性がいずれも低くなってしまふ、信頼性が低下する。すなわち、高温で保存したときに記録マークの結晶化が進んで、C/Nや変調度が劣化しやすくなる。また、繰り返して記録を行なったときのC/Nおよび変調度の劣化も進みやすくなる。

【0019】また、a+bが小さすぎるとTeが過剰となってTe相が形成される。Te相は結晶転移速度を低下させるため、消去が困難となる。一方、a+bが大きすぎると、記録層の非晶質化が困難となり、信号が記録できなくなる可能性が生じる。

【0020】cが小さすぎると、相変化に伴う反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなって消去が困難となる。一方、cが大きすぎると、相変化に伴う反射率差が小さくなって変調度が小さくなる。

【0021】上記式における元素Mは、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Ce、TbおよびYから選択される少なくとも1種の元素である。元素Mは、書き換え耐久性を向上させる効果、具体的には、書き換えの繰り返しによる消去率の低下を抑える効果を示す。また、高温・高湿などの悪条件下での信頼性を向上させる。このような効果が強力であることから、元素MのうちV、Ta、CeおよびYの少なくとも1種が好ましく、VおよびTaの少なくとも1種がより好ましく、Vが特に好ましい。

【0022】元素Mの含有率を表すdが大きすぎると、相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な変調度が得られなくなる。dが小さすぎると、元素M添加による効果が不十分となる。

【0023】記録材料にはAg、Sb、Te、Inおよび必要に応じて添加されるMだけを用いることが好ましいが、Agの一部をAuで置換してもよく、Sbの一部をBiで置換してもよく、Teの一部をSeで置換してもよく、Inの一部をAlおよび/またはPで置換してもよい。

【0024】AuによるAgの置換率は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると、記録マークが結晶化しやすくなって高温下での信頼性が悪化する。

【0025】BiによるSbの置換率は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると記録層の吸収係数が増加して光の干渉効果が減少し、このため結晶-非晶質間の反射率差が小さくなって変調度が低下し、高C/Nが得られなくなる。

【0026】SeによるTeの置換率は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると結晶転移速度が遅くなりすぎ、十分な消去率が得られなくなる。

【0027】Alおよび/またはPによるInの置換率は、好ましくは40原子%以下、より好ましくは20原子%以下である。置換率が高すぎると、記録マークの安定性が低くなって信頼性が低くなる。なお、AlとPとの比率は任意である。

【0028】なお、繰り返し書き換え後の記録材料の吸収係数kは、結晶状態のときが3.3程度、微結晶ないし非晶質のときが2.2程度である。

【0029】記録材料中には、微量不純物としてCu、Ni、Zn、Fe、O、N、C等の他の元素が含まれていてもよいが、これらの元素の含有率の合計は、0.05原子%以下であることが好ましい。

【0030】記録材料の組成は、電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)やX線マイクロアナリシス、ICPなどにより測定することができる。

【0031】記録層の厚さは、好ましくは95~500Å、より好ましくは130~300Åとする。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴う反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録マーク形成時に記録層の厚さ方向へAgが多量に拡散し、記録層面内方向へ拡散するAgの比率が小さくなってしまふため、記録層の信頼性が低くなってしまふ。また、記録層が厚すぎると、前述したように反射率および変調度が低くなってしまふ。

【0032】記録材料のラマン分光分析

以下、ラマン分光分析の原理の概略を説明する。

【0033】試料にレーザー光などの単色光を照射したときの散乱光には、入射光と同じ振動数 $\nu_0$ の光以外に、振動数 $\nu_0 \pm \nu_i$ の光が含まれる。入射光と同じ振動数の散乱光は、レイリー散乱によるものであり、異なる振動数の散乱光はラマン効果によるものである。ラマン効果は、光子のエネルギーの一部が試料物質に吸収されるか、試料物質のエネルギーが光子に加わって生じるものであり、このエネルギーは、原子または分子の回転、振動準位等の情報を含む。ラマン効果による散乱光のスペクトルをラマンスペクトルという。振動数 $\nu_0$ 一

$\nu_i$  のラマン線をストークス線、振動数  $\nu_0 + \nu_i$  のラマン線を反ストークス線と呼び、一般に、反ストークス線よりもストークス線のほうが強度が大きくなる。ラマンスペクトルの横軸は、ラマン散乱光の振動数と入射光の振動数との差  $\nu_i$  を波数に換算して表したものであり、ラマンシフトと呼ばれる。

【0034】ラマン散乱は、量子力学的には2光子過程を含むため、ラマン散乱光は入射光に比較して一般に非常に弱く、測定が極めて困難である。このため、ラマン分光分析は、これまで相変化記録材料にはほとんど適用されなかった。ただし、特開平7-141693号公報には、GeおよびTeを含む合金からなる相変化記録材料、具体的にはGeSbTe、GeSnTe、GeInTeのラマン分光分析の結果が記載されている。しかし、同公報記載の相変化記録材料は、高速に記録を行ったときの消去率が悪く、ジッターも大きい。このため、本発明者らは上記したIn-Ag-Te-Sb系合金に着目し、ラマン分光分析により得られる知見に基づいて、より高性能化を目指した。

【0035】本発明の第1の態様の光記録材料では、図4に示すように、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが113~117 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-1とラマンシフトが123~127 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークI-2とが存在する。

【0036】図4には、In-Ag-Te-Sb-V系組成の薄膜のラマンスペクトルのほか、参照用のラマンスペクトルとして、Ag-Sb-Te、Ag-Sb、Sb、Ag-In-Teの各組成のものが示してある。本発明者らは、これらのほかにも各種組成の薄膜についてラマン分光分析を行い、本発明のIn-Ag-Te-Sb系組成における散乱ピークの同定を行った。その結果、散乱ピークI-1はSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>に由来するものであり、散乱ピークI-2はAgSbTe<sub>2</sub>に由来するものであることがわかった。

【0037】第1の態様では、散乱ピークI-2の半値幅を、散乱ピークI-1のそれよりも大きいものとする。上記組成を有し、かつラマンスペクトルがこのようなものである光記録材料を用いたとき、記録感度が高く、変調度が高い光記録媒体が実現する。これらの散乱ピークにおいて、半値幅の大小関係が逆になると、記録感度および変調度が低くなってしまう。散乱ピークI-2の半値幅は、散乱ピークI-1の半値幅の1.5倍以上であることが好ましい。なお、半値幅は、ガウス分布関数を用いて測定データを近似することにより求める。また、半値幅を求める際には、波数200 $\text{cm}^{-1}$ 以上におけるスペクトルの強度をベースラインとして考える。

【0038】第1の態様では、上記2つの散乱ピーク以外にも、通常、図4に示されるような散乱ピークが現れる。図4の各散乱ピークには、それぞれに関係する原子、分子ないし化合物の名称を付記してある。

【0039】これらの散乱ピークのうち、170~185 $\text{cm}^{-1}$ に存在する散乱ピークI-3は、AgInTe<sub>2</sub>に由来する散乱ピークと考えられる。この散乱ピークI-3の強度は、散乱ピークI-1の強度および散乱ピークI-2の強度のいずれに対しても0.25倍以下であることが好ましい。散乱ピークI-3の強度が大きすぎると、書き換え耐久性が著しく低くなってしまう。

【0040】本発明の第2の態様の光記録材料では、図5に示すように、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトが105~125 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-1と、ラマンシフトが140~160 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にある散乱ピークII-2とが存在する。この態様のラマンスペクトルでは、主要な散乱ピークが実質的にこれら2つだけであることが好ましい。ただし、図5に示すように、散乱ピークII-1より5 $\text{cm}^{-1}$ 程度低周波側に、第3の散乱ピークが認められることがある。

【0041】図5には、図4と同様に参照用のラマンスペクトルが示してある。散乱ピークII-1と散乱ピークII-2とは、図5に参照用として示すSb結晶の2つの散乱ピークに相当するものであり、Sb-Sbに由来する散乱ピークである。また、散乱ピークII-1に隣接する第3の散乱ピークは、Ag<sub>3</sub>Sbに由来するピークである。この第3の散乱ピークが認められる場合、その強度は散乱ピークII-1と同程度である。105~125 $\text{cm}^{-1}$ の範囲に、強度が同程度の2つの散乱ピークが認められる場合には、より高周波側に存在する散乱ピークが、上記した散乱ピークII-1である。

【0042】第2の態様では、散乱ピークII-1の強度が散乱ピークII-2の強度よりも大きい。上記組成を有し、かつラマンスペクトルがこのようなものである光記録材料を用いたとき、初期化直後から、書き換えの際の反射率変化が安定したものとなる。散乱ピークII-1の強度は、散乱ピークII-2の強度の1.3倍以上であることが好ましい。なお、散乱ピークの強度を測定する際には、波数200 $\text{cm}^{-1}$ 以上におけるスペクトルの強度をベースラインとして考える。

【0043】参照用のSb結晶の散乱ピークは、高周波側のもの(II-2に相当)のほうが低周波側のもの(II-1に相当)よりも強度が大きくなっているが、本発明の光記録材料では、この大小関係が逆転している。これは、本発明の光記録材料ではSbが他の原子の影響を受けているためと考えられ、このことは第2の態様の特徴である。

【0044】第2の態様では、上記元素Mの1種であるVの添加により、散乱ピークII-1が高周波側に移動し、Vの添加量が多くなるほど移動量が大きくなる現象がみられる。

#### 【0045】記録層の形成方法

【0046】本発明では、まず、気相成長法、好ましくはスパッタ法により上記組成の光記録材料からなる記録

層を形成する。この記録層は上述したように非晶質であるため、初期化（結晶化）のための熱処理を施す。上記したラマンスペクトルは、初期化のための熱処理後のものであり、本発明では、上記したラマンスペクトルを得られるような条件で初期化のための熱処理を施す。スパッタは、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行う。また、初期化のための熱処理は、フラッシュ光照射や全体加熱により行えばよいが、レーザー光照射により行うこともできる。

#### 【0047】書き換え

本発明の光記録媒体に対する書き換えは、前述した従来の相変化型光記録媒体と同様に行われる。記録パワーは、パルス状に加えてもよい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録マークでの蓄熱が抑制され、記録マーク後端部の膨れ（ティアドロップ現象）を抑えることができるので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。記録パワーおよび消去パワーの具体的値は、実験的に決定することができる。なお、再生用レーザー光には、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーのものをを用いる。

【0048】本発明の光記録媒体への記録に際し、レーザー光に対する記録層の線速度は、通常、0.8~20 m/s程度、好ましくは1.2~16 m/sである。

【0049】本発明の光記録媒体は、書き換えおよび再生に用いる光を、広い波長域、例えば100~5000 nmの範囲から自在に選択できる。

#### 【0050】媒体構造

本発明の光記録媒体の具体的な構成例を図1に示す。同図において光記録媒体1は、基板2上に下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。

【0051】この構成の光記録媒体では基板2を通して記録層4に光ビームが照射されるので、基板2は、用いる光ビームに対して実質的に透明である材質、例えば、樹脂やガラスなどから構成されることが好ましい。樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等を用いればよい。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状とし、厚さは0.5~3 mm程度、直径は50~360 mm程度とする。基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0052】下部誘電体層3は、記録層の酸化を防ぎ、また、記録時に記録層から基板に伝わる熱を遮断して基板を保護する。上部誘電体層5は、記録層を保護すると共に、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により放出するために設けられる。また、両誘電体層を設けることにより、変調度を向上させることができる。各誘電体層に用いる誘電体は特に限定されず、例えば、SiO<sub>2</sub>等の酸化ケイ素やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の窒化ケイ素、ZnS等の硫

化亜鉛、あるいはこれらの混合物など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、La、Si、OおよびNを含有する所謂LaSiONや、Si、Al、OおよびNを含有する所謂SiAlON、あるいはYを含有するSiAlON等も好ましく用いることができる。これらの中では、例えば波長400~850 nmの範囲での屈折率が1.4以上であるものが好ましく、特に屈折率が1.8以上であるものが好ましい。なお、上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780 nmや、次世代の記録波長として実用化が進められている630~680 nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。使用する誘電体材料は、具体的にはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物、ZnSとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>との混合物、ZnSとTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との混合物などが好ましい。下部誘電体層3の厚さは、好ましくは500~3000 Å、より好ましくは1000~2500 Åとする。下部誘電体層をこのような厚さとする事により、記録に際しての基板損傷を効果的に防ぐことができ、しかも変調度も高くなる。上部誘電体層5の厚さは、好ましくは100~300 Å、より好ましくは150~200 Åとする。上部誘電体層をこのような厚さとする事により冷却速度が速くなるので、記録マークのエッジが明瞭となってジッターが低くなる。また、このような厚さとする事により、変調度を高くすることができる。

【0053】なお、例えば後述するように、下部誘電体層3および/または上部誘電体層5を、組成の異なる2層以上の誘電体層から構成してもよい。

【0054】各誘電体層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0055】反射層6の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、300~2000 Åとすることが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えても反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0056】保護層7は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1~100 μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0057】媒体からの反射率を高くするためには、下部誘電体層が屈折率の異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1つ含み、前記積層体において屈折

10

20

30

40

50

率のより高い誘電体層が基板側に存在する構成とすることが好ましい。この構成における好ましい例を図2に示す。図2において光記録媒体1は、基板2上に高屈折率層31、低屈折率層32、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。この構成では、高屈折率層31および低屈折率層32が上記積層体となる。

【0058】高屈折率層31を構成する誘電体材料は、上記した誘電体材料のうち比較的高屈折率のもの、例えば、波長400～850nmでの屈折率が2以上であるものが好ましい。

【0059】低屈折率層32を構成する誘電体材料は、比較的低屈折率のもの、例えば、波長400～850nmでの屈折率が2未満のものが好ましい。このような誘電体材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LiF}_2$  やこれらの混合物などが好ましい。なお、このような積層体を2以上重ねればさらに反射率が向上するが、積層体数が多すぎると変調度の低下が著しくなるため、積層体の数は1～2とすることが好ましい。

【0060】高屈折率層31の厚さは500～1500Åとすることが好ましく、低屈折率層32の厚さは300～1500Åとすることが好ましい。また、積層体を2つ設ける場合には、基板側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750～900Å、より好ましくは800～850Å、低屈折率層が好ましくは400～500Åであり、記録層側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750～900Å、より好ましくは800～850Å、低屈折率層が好ましくは1000～1400Å、より好ましくは1200～1300Åである。

【0061】基板2、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7については、図1に示す構成例と同様である。

【0062】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0063】実施例1（第1の態様）

ガラス基板上に、厚さ500nmの光記録材料からなる試料薄膜1をスパッタ法により形成した。ターゲットには、Sbターゲット上にIn、Ag、Te、Vの各チップを貼り付けたものを用いた。試料薄膜1の組成（原子比）をICPにより測定したところ、

$\text{In}_{4.44}\text{Ag}_{6.19}\text{Te}_{27.98}\text{Sb}_{60.42}\text{V}_{0.96}$

であった。なお、この組成は、

式  $\{(\text{In}_a\text{Ag}_b\text{Te}_{1-a-b})_{1-c}\text{Sb}_c\}_{1-d}\text{M}_d$

において

$a=0.11$ 、

$b=0.16$ 、

$c=0.61$ 、

$d=0.01$

に相当するものである。

【0064】次に、試料薄膜1に、窒素雰囲気中において250℃で30分間熱処理を施した。

【0065】熱処理後の試料薄膜1の結晶状態を電子線回折により調べたところ、Sb微細結晶と $\text{AgSbTe}_2$ の微細結晶との存在が確認された。電子線回折像を図3に示す。

【0066】熱処理後の試料薄膜1について、波長514.5nmのアルゴンレーザー（出力20mW）を用いて、ラマン分光分析を行った。ラマンスペクトルを図4に示す。

【0067】なお、図4には、散乱ピークの同定のために、Ag、SbおよびTeの少なくとも1種からなる参照薄膜のラマンスペクトルも併記してある。これらの参照薄膜は、試料薄膜1とほぼ同条件でスパッタ法により形成し、形成後の熱処理も同条件で行った。

【0068】図4には、 $115\text{cm}^{-1}$ 付近に散乱ピークI-1が、 $125\text{cm}^{-1}$ 付近に散乱ピークI-2が認められる。そして、散乱ピークI-2の半値幅（約 $45\text{cm}^{-1}$ ）は、散乱ピークI-1の半値幅（約 $20\text{cm}^{-1}$ ）の2倍を超えている。また、 $177\text{cm}^{-1}$ 付近にある散乱ピークI-3の強度は、散乱ピークI-1および散乱ピークI-2の強度の0.25倍以下となっている。

【0069】実施例2（第2の態様）

薄膜の組成を

$\text{In}_{5.52}\text{Ag}_{7.48}\text{Te}_{23.29}\text{Sb}_{61.71}\text{V}_{2.00}$

としたほかは実施例1と同様にして、試料薄膜2を形成した。この組成は、

式  $\{(\text{In}_a\text{Ag}_b\text{Te}_{1-a-b})_{1-c}\text{Sb}_c\}_{1-d}\text{M}_d$

において

$a=0.15$ 、

$b=0.21$ 、

$c=0.63$ 、

$d=0.02$

に相当するものである。

【0070】次に、試料薄膜2に、実施例1と同様にして250℃で熱処理を施したが、処理時間は実施例1の2倍の1時間とし、また、熱処理はAr雰囲気中で行った。

【0071】熱処理後の試料薄膜2の結晶状態を電子線回折により調べたところ、Sb微細結晶と $\text{AgSbTe}_2$ の微細結晶との存在が確認された。そして、試料薄膜1に比べ結晶化が進んでいることがわかった。

【0072】試料薄膜2について、実施例1と同様にしてラマン分光分析を行った。試料薄膜2のラマンスペクトルを図5に示す。また、散乱ピークの同定のために、図4に示す参照薄膜と同様にして作製した参照薄膜についても、ラマンスペクトルを示した。

【0073】図5には、 $114\text{cm}^{-1}$ 付近に散乱ピークII-1が、 $147\text{cm}^{-1}$ 付近に散乱ピークII-2が認められ

10

20

30

40

50



る。そして、散乱ピークII-1の強度は、散乱ピークII-2の強度の約2倍となっている。

#### 【0074】実施例3

V含有量の異なる光記録材料からなる試料薄膜を作製し、これらに実施例2と同じ条件で熱処理を施した後、ラマン分光分析を行った。これらの試料薄膜のラマンスペクトルを図6に示す。なお、各薄膜の組成は、図6に示してある。

【0075】図6から、波数 $115\text{cm}^{-1}$ 付近に存在する散乱ピークII-1が、V含有量の増大に伴って高周波側に移動していることがわかる。

#### 【0076】実施例4

ディスク状ガラス基板(直径 $120\text{mm}$ 、厚さ $0.6\text{mm}$ )の2の表面に、フォトレジストを用いて2P法によりグルーブを形成した。この上に、下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を形成し、図1の構成を有する光記録ディスクとした。グルーブは、幅 $0.74\mu\text{m}$ 、深さ $650\text{\AA}$ 、ピッチ $1.48\mu\text{m}$ とした。

【0077】下部誘電体層3は、 $\text{ZnS}$ および $\text{SiO}_2$ をターゲットとしてスパッタ法により形成した。 $\text{SiO}_2/(\text{ZnS}+\text{SiO}_2)$ は15モル%とした。下部誘電体層の波長 $780\text{nm}$ における屈折率は、2.33であった。下部誘電体層3の厚さは $2000\text{\AA}$ とした。

【0078】次に、実施例1と同様にして光記録材料の薄膜を形成し、記録層とした。

【0079】上部誘電体層5は、下部誘電体層3と同様にして形成した。上部誘電体層5の厚さは $200\text{\AA}$ とした。

【0080】反射層6は $\text{Au}$ をターゲットに用いてスパッタ法により形成し、厚さは $1500\text{\AA}$ とした。保護層7は、紫外線硬化型樹脂をスピンコート法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは $5\mu\text{m}$ であった。

【0081】このようにして作製した相変換型光記録ディスクを、サンプル1とした。また、光記録材料の薄膜を実施例2と同様にして形成して記録層としたほかはサンプル1と同様にして、サンプル2を作製した。

【0082】次に、各サンプルに初期化処理を施した。初期化処理の条件は、サンプル1では実施例1の熱処理と同様に $250^\circ\text{C}$ で30分間とし、サンプル2では実施例2の熱処理と同様に $250^\circ\text{C}$ で1時間とした。

【0083】初期化処理後の反射率は、サンプル1では23%、サンプル2では25%であり、両者とも高い反射率が得られていた。記録感度はサンプル1のほうがやや高いことになる。なお、本明細書の実施例における反射率は基板側から測定した値であり、測定波長は $680\text{nm}$ である。

【0084】各サンプルの書き換え可能な最適線速度を測定したところ、サンプル1では $5\text{m/s}$ であり、サンプル2では $6.0\text{m/s}$ であった。なお、本明細書では、オーバーライトの際に消去率が $-25\text{dB}$ 以下となる線速度を書き換え可能な線速度とし、消去率が最も良好となる線速度を書き換え可能な最適線速度と定義する。なお、書き換え可能な最適線速度は、書き換えを10回行った時点で測定した。

【0085】次に、両サンプルについて、記録消去特性の比較を行った。

【0086】初期化処理直後の各サンプルを、それぞれの書き換え可能な最適線速度で回転させながら、記録パワー $10\text{mW}$ 、消去パワー $5\text{mW}$ で1-7変調の信号を記録した。この結果、サンプル1の変調度は55%であり、サンプル2の変調度は61%であり、いずれも十分に高いものであった。

【0087】各サンプルに対し書き換えを繰返し行ったところ、サンプル1の消去率は書き換え回数3回目まで安定しなかった。具体的には、初回の消去率が $-21\text{dB}$ であり、安定したときの消去率が $-31\text{dB}$ であった。一方、サンプル2では初回から消去率が $-33\text{dB}$ と安定していた。これら両サンプルの消去率は、書き換え約10,000回まで安定していた。

【0088】以上の各実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図2】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図3】結晶構造を示す図面代用写真であって、本発明の光記録材料の薄膜の電子線回折像である。

【図4】本発明の光記録材料のラマンスペクトルである。

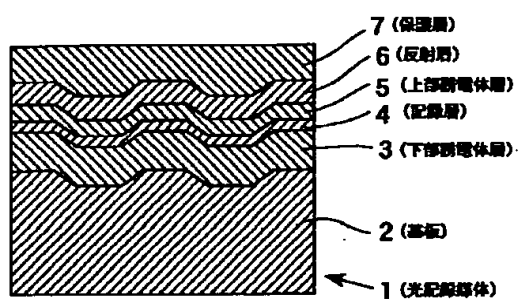
【図5】本発明の光記録材料のラマンスペクトルである。

【図6】本発明の光記録材料のラマンスペクトルである。

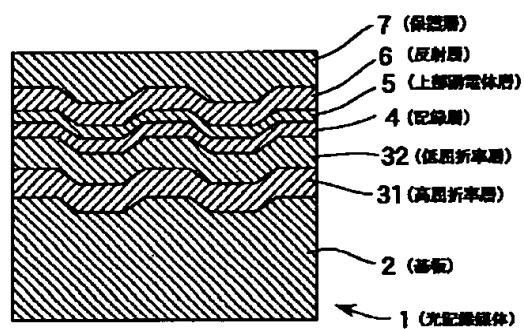
#### 【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 下部誘電体層
- 31 高屈折率層
- 32 低屈折率層
- 4 記録層
- 5 上部誘電体層
- 6 反射層
- 7 保護層

【図1】

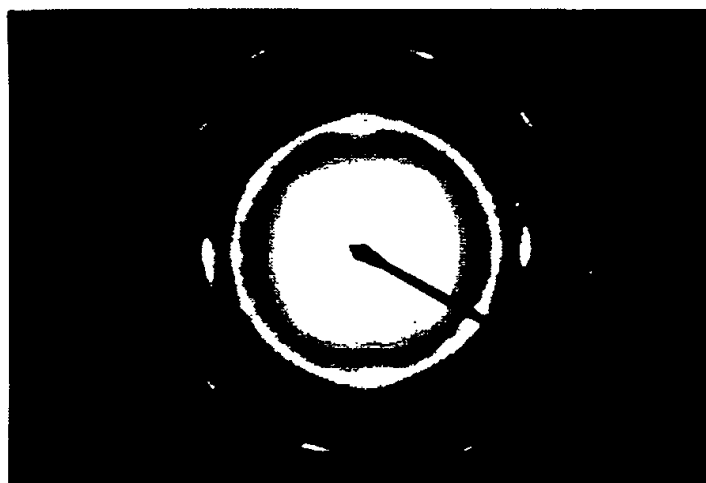


【図2】

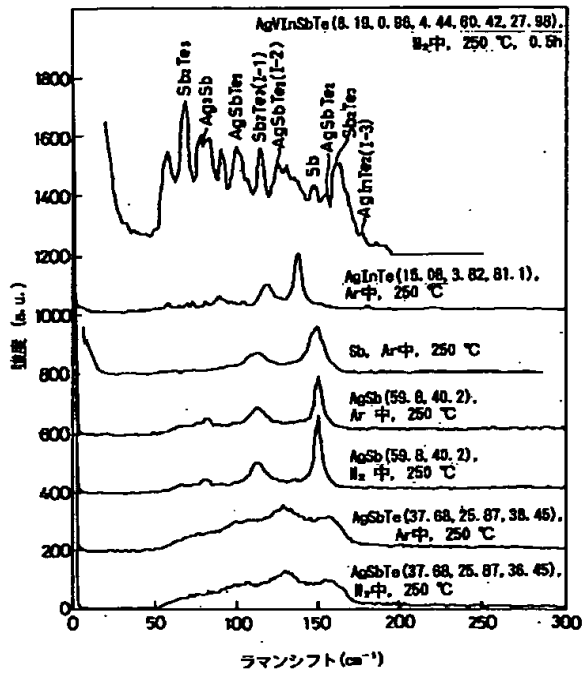


【図3】

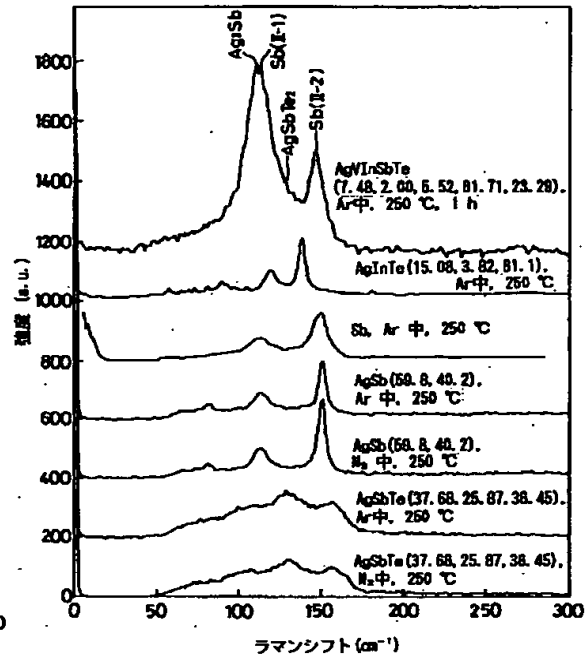
図面代用写真



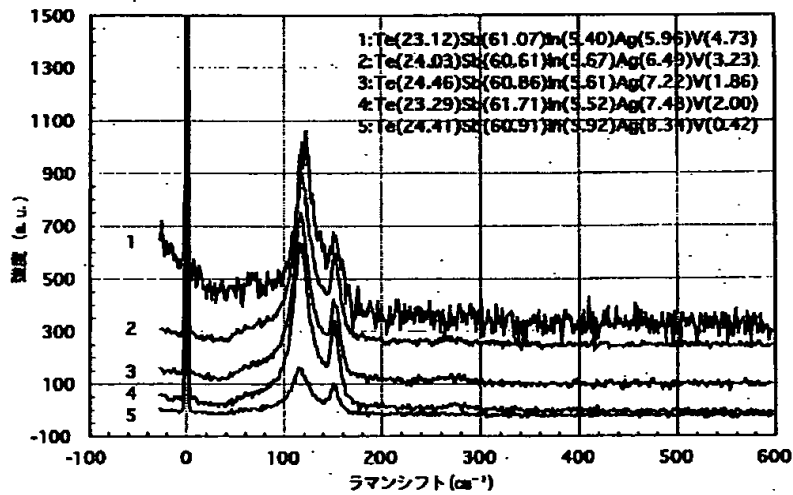
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 真  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケー株式会社内

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to phase-change type material for optical recording and the optical recording medium which used this.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the optical recording medium [ high-density record is possible and ] which can moreover eliminate and rewrite recording information attracts attention. Among the optical recording media of rewritable type, by irradiating a laser beam, a phase-change type thing records by changing the crystallized state of a record layer, and is reproduced by detecting reflection factor change of the record layer accompanying such a change of state. A phase-change type optical recording medium, and since it is simple compared with it of a magneto-optic-recording medium, the optical system of a driving gear attracts attention. [ by modulating the intensity of a single light beam ]

[0003] Since the stability of that the difference of a reflection factor is large and an amorphous state is comparatively high to a phase-change type optical recording medium at a crystalline-substance state and an amorphous state, although germanium-Te system material is used for it in many cases, applying the compound called KARUKO pyrite recently is proposed.

[0004] A KARUKO pyrite type compound is widely studied as a compound semiconductor material, and is applied to the solar battery etc. A KARUKO pyrite type compound is Ib-IIIb-VIb<sub>2</sub> and IIb-IVb-Vb<sub>2</sub>, when a chemistry periodic table is used. It is the composition expressed and has the structure which accumulated two diamond structures. a KARUKO pyrite type compound -- X-ray structure analysis -- easy -- structure -- it can determine -- the fundamental property -- for example, monthly FIJIKUSU vol.8 and No. -- 8, 1987, pp-441, electrochemistry vol.56, and No. -- 4, 1988, and pp-228 etc. -- it is indicated

[0005] It is AgInTe<sub>2</sub> especially in these KARUKO pyrite type compounds. By diluting using Sb or Bi, it is linear-velocity 7 m/s. It is known that it can be used as a record layer material of the optical recording medium of order (JP,3-240590,A, a 3-99884 official report, a 3-82593 official report, a 3-73384 official report, 4-151286 official report, etc.).

[0006] It is AgSbTe<sub>2</sub> in case a record layer crystallizes to others, JP,4-267192,A and JP,4-232779,A, and JP,6-166268,A. The phase-change type optical recording medium which a phase generates is indicated. [ medium / phase-change type optical recording / using such a KARUKO pyrite type compound ]

[0007] By the phase-change type optical recording medium, usually, since the record layer is formed using vacuum membrane formation equipment etc., the record layer immediately after formation is amorphous [-like ]. In rewriting this and using as a medium of a mold, it crystallizes a record layer by operation generally called initialization. In initialization operation, it crystallizes by heating and annealing a record layer. when it rewrites (over-writing) and the \*\* laser beam is irradiated after initialization, in the field which added record power, a record layer fuses and is amorphous by continuing quenching -- it is, it carries out and becomes a microcrystal, and a reflection factor falls and it becomes a record mark On the other hand, in the field which added elimination power, change is not produced but the reflection factor after initialization is maintained. Also in the case of rewriting, record power is added by the part after this newly considered as a record mark, and elimination power is added to it by other parts. Even if the state before irradiation is a crystalline substance, it is, and even if it carries out and is a microcrystal, all the amorphous parts of all that were, carried out, and became the record mark of a microcrystal, and added elimination power serve as a crystalline substance, and the over-writing record of the amorphous part which added record power is attained.

[0008] A modulation factor, record sensitivity, etc. are mentioned as a fundamental property required of a phase-change type optical recording medium. However, AgSbTe<sub>2</sub> In the phase-change type optical recording medium which a phase generates, it was difficult not to be known about the crystal structure of the record layer from which many of these properties become good, but to obtain certainly an optical recording medium with these good properties.

[0009] Moreover, in the conventional phase-change type record medium, by the time it obtained the stable rate of elimination after initialization, rewriting needed to be repeated several times. For this reason, generally, after repeating rewriting about 10 times, characterization was performed. AgSbTe<sub>2</sub> It is AgSbTe<sub>2</sub> at the time of rewriting immediately after initialization processing that the rate of elimination becomes unstable in the phase-change type optical recording medium which a phase generates. The detail was unknown although considered since generation of a crystal phase or a In-Te crystal phase is not perfect.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is realizing a phase-change type optical recording

medium with high modulation factor and record sensitivity. Other purposes of this invention have a high modulation factor, and are realizing the phase-change type optical recording medium by which the record reproducing characteristics stabilized from first-time rewriting are obtained.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by one composition of following the (1) - (4).

(1)

Formula  $\{(Ina Agb Te1-a-b)1-c Sbc\}1-d Md$  (in the above-mentioned formula M) They are at least one sort of elements chosen from H, Si, C, V, W, Ta, Zn, Ti, Ce, Tb, and Y. Have the composition (atomic ratio) expressed and it sets to a Raman spectrum.  $a=0.1$  to  $0.3$ ,  $b=0.1$  to  $0.3$ ,  $c=0.5$  to  $0.8$ , and  $d=0-0.05$  -- it is -- Material for optical recording whose half-value width of the aforementioned dispersion peak I-2 the dispersion peak I-1 which has a Raman shift in the range of  $113-117cm^{-1}$ , and the dispersion peak I-2 which has a Raman shift in the range of  $123-127cm^{-1}$  exist, and is larger than the half-value width of the aforementioned dispersion peak I-1.

(2) Material for optical recording of the above (1) whose intensity of this dispersion peak I-3 the dispersion peak I-3 which has a Raman shift in the range of  $170-185cm^{-1}$  exists in a Raman spectrum, and is  $0.25$  or less times of the intensity of the aforementioned dispersion peak I-1, and the intensity of the aforementioned dispersion peak I-2.

(3)

Formula  $\{(Ina Agb Te1-a-b)1-c Sbc\}1-d Md$  (in the above-mentioned formula M) They are at least one sort of elements chosen from H, Si, C, V, W, Ta, Zn, Ti, Ce, Tb, and Y. Have the composition (atomic ratio) expressed and it sets to a Raman spectrum.  $a=0.1$  to  $0.3$ ,  $b=0.1$  to  $0.3$ ,  $c=0.5$  to  $0.8$ , and  $d=0-0.05$  -- it is -- Material for optical recording whose intensity of dispersion peak II-1 dispersion peak II-1 which has a Raman shift in the range of  $105-125cm^{-1}$ , and dispersion peak II-2 which have a Raman shift in the range of  $140-160cm^{-1}$  exist, and is larger than the intensity of dispersion peak II-2.

(4) The above (1) Optical recording medium which has the record layer which consists of one material for optical recording of - (3).

[0012]

[Function and Effect] In this invention, the above-mentioned purpose was attained by using the material for optical recording in which a predetermined dispersion peak which was described above to the Raman spectrum exists. Specifically in the 1st mode, it is  $AgSbTe_2$ . About the half-value width of the above-mentioned dispersion peak I-2 of the origin, it is  $Sb_2 Te_3$ . By making it larger than that of the above-mentioned dispersion peak I-1 of the origin, an optical recording medium with high modulation factor and record sensitivity is realized. On the other hand, in the 2nd mode, by only two sorts of dispersion peaks (above-mentioned II-1 and above-mentioned II-2) of the  $Sb-Sb$  origin existing in a Raman spectrum substantially, and making intensity of dispersion peak II-1 larger than the intensity of dispersion peak II-2, a modulation factor is high and the optical recording medium in which the record reproducing characteristics stabilized from first-time rewriting are shown is realized.

[0013] Although it turns out that it is crystallized [ of Sb ] enough in order to obtain the record reproducing characteristics stabilized from the time of first-time rewriting from the 2nd mode, this is proposed for the first time in this invention. As described above, it is  $AgSbTe_2$  conventionally. It was thought that a crystal phase and a  $In-Te$  crystal phase should just fully exist.

[0014]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained in detail.

[0015] The record layer of the optical recording medium of a record layer this invention consists of following material for optical recording.

[0016] It is a formula about the atomic ratio of the composition element of material for optical recording. When expressed with  $\{(Ina Agb Te1-a-b)1-c Sbc\}1-d Md$ , It is  $a=0.1$  to  $0.3$ ,  $b=0.1$  to  $0.3$ ,  $c=0.5$  to  $0.8$ , and  $d=0-0.05$  preferably, and is  $a=0.11$  to  $0.28$ ,  $b=0.15$  to  $0.28$ ,  $c=0.55$  to  $0.65$ , and  $d=0.005-0.05$  more preferably.

[0017] If  $a$  is too small,  $In$  content in record material will become low too much relatively. For this reason, amorphous-izing [ of a record mark ] will become inadequate, and a modulation factor will fall, and it will be low unreliable. On the other hand, if  $a$  is too large,  $In$  content in record material will become high too much relatively. For this reason, reflection factors other than a record mark will become low, and a modulation factor will fall.

[0018] If  $b$  is too small,  $Ag$  content in record material will become low too much relatively. For this reason, the recrystallization of a record mark becomes difficult and repeat over-writing becomes difficult. On the other hand, if  $b$  is too large,  $Ag$  content in record material becomes high relatively, and in case superfluous  $Ag$  is record and elimination, it will be independently spread in  $Sb$  phase. For this reason, while rewriting endurance falls, each of stability of a record mark and stability of the crystalline-substance section becomes low, and reliability falls. That is, when saved at an elevated temperature, crystallization of a record mark progresses, and  $C/N$  and a modulation factor become easy to deteriorate. Moreover,  $C/N$  when recording repeatedly and degradation of a modulation factor also become easy to progress.

[0019] Moreover, if  $a+b$  is too small,  $Te$  will become superfluous and  $Te$  phase will be formed. It becomes difficult to eliminate it in order that  $Te$  phase may reduce crystal transition speed. On the other hand, if  $a+b$  is too large, amorphous-ization of a record layer will become difficult and possibility that it becomes impossible to record a signal will arise.

[0020] If  $c$  is too small, although the reflection factor difference accompanying a phase change becomes large, crystal transition speed will become slow rapidly and it will become difficult to eliminate it. On the other hand, if  $c$  is too large, the reflection factor difference accompanying a phase change will become small, and a modulation factor will become small.

[0021] The elements  $M$  in the above-mentioned formula are at least one sort of elements chosen from H, Si, C, V, W, Ta, Zn, Ti,

Ce, Tb, and Y. Element M shows the effect which raises rewriting endurance, and the effect of specifically suppressing decline in the rate of elimination by the repeat of rewriting. Moreover, the reliability under ill conditions, such as high-humidity/temperature, is raised. Since such an effect is powerful, at least one sort in [ V, Ta, Ce, and Y ] Element M is desirable, at least one sort of V and Ta is more desirable, and especially V is desirable.

[0022] If d showing the content of Element M is too large, the reflection factor change accompanying a phase change will become small, and sufficient modulation factor will no longer be obtained. If d is too small, the effect by element M addition will become inadequate.

[0023] Although it is desirable to use for record material only M added Ag, Sb, Te, In, and if needed, a part of Ag may be replaced by Au, a part of Sb may be replaced by Bi, a part of Te may be replaced by Se, and a part of In may be replaced by aluminum and/or P.

[0024] The substitutional rate of Ag by Au is below 20 atom % more preferably below 50 atom %. If a substitutional rate is too high, it will become easy to crystallize a record mark and the reliability under an elevated temperature will get worse.

[0025] The substitutional rate of Sb by Bi is below 20 atom % more preferably below 50 atom %. if a substitutional rate is too high -- the absorption coefficient of a record layer -- increasing -- the interference effect of light -- decreasing -- this sake -- the reflection factor difference between crystal-amorphous -- small -- becoming -- a modulation factor -- falling -- high -- C/N is no longer obtained

[0026] The substitutional rate of Te by Se is below 20 atom % more preferably below 50 atom %. If a substitutional rate is too high, crystal transition speed will become slow too much, and sufficient rate of elimination will no longer be obtained.

[0027] The substitutional rate of In by aluminum and/or P is below 20 atom % more preferably below 40 atom %. If a substitutional rate is too high, the stability of a record mark will become low and it will be low unreliable. In addition, the ratio of aluminum and P is arbitrary.

[0028] In addition, the time of a crystallized state is [ about 3.3 a microcrystal, or the amorphous time of the absorption coefficient k of the record material after repeat rewriting ] about 2.2.

[0029] Although other elements, such as Cu, nickel, Zn, Fe, O, N, and C, may be contained as a minute amount impurity in record material, as for the sum total of the content of these elements, it is desirable that it is below 0.05 atom %.

[0030] Composition of record material can be measured by the electron ray probe micro analysis (EPMA), X-ray microanalysis, ICP, etc.

[0031] record layer thickness -- desirable -- 95-500A -- it is more preferably referred to as 130-300A If a record layer is too thin, growth of a crystal phase will become difficult, and it becomes inadequate reflection factor changing in connection with a phase change. On the other hand, if a record layer is too thick, since the ratio of Ag which Ag diffuses so much in the direction of record layer thickness at the time of record mark formation, and is diffused to record stratification plane inboard at it will become small, the reliability of a record layer will become low. Moreover, if a record layer is too thick, as mentioned above, a reflection factor and a modulation factor will become low.

[0032] The outline of the principle of Raman spectroscopic analysis is explained below the Raman spectroscopic analysis of record material.

[0033] The vibration frequency  $\nu_0$  same to the scattered light when irradiating the homogeneous lights, such as a laser beam, at a sample as an incident light In addition to light, it is vibration frequency  $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ . Light is contained. The scattered light of the same vibration frequency as an incident light is based on Rayleigh scattering, and the scattered light of different vibration frequency is based on the Raman effect. A part of energy of a photon is absorbed by the sample matter, or the energy of the sample matter joins a photon, and produces the Raman effect, and this energy includes information, such as an atom or the rotation of molecule, and vibrational level. The spectrum of the scattered light by the Raman effect is called Raman spectrum. Vibration frequency  $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$  It is Stokes-line and vibration frequency  $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$  about a Raman line. A Raman line is called anti-Stokes line and, generally, in the Stokes line, intensity becomes large rather than the anti-Stokes line. The horizontal axis of a Raman spectrum is difference  $\nu_{\text{vib}}$  of the vibration frequency of the Raman scattered light, and the vibration frequency of an incident light. It converts into the wave number, expresses and is called a Raman shift.

[0034] Since Raman scattering contains two-photon process in quantum mechanics, generally the Raman scattered light is very weak as compared with an incident light, and very difficult to measure. For this reason, Raman spectroscopic analysis was hardly applied to phase-change record material until now. However, the result of the Raman spectroscopic analysis of GeSbTe, GeSnTe, and GeInTe is indicated by the phase-change record material and the concrete target which become JP,7-141693,A from the alloy containing germanium and Te. However, a phase-change record material given [ this ] in an official report has a bad rate of elimination when recording at high speed, and its jitter is also large. For this reason, this invention persons aimed at highly efficient-ization more based on the knowledge acquired by Raman spectroscopic analysis paying attention to the above-mentioned In-Ag-Te-Sb system alloy.

[0035] In the material for optical recording of the 1st mode of this invention, as shown in drawing 4, in a Raman spectrum, the dispersion peak I-1 which has a Raman shift in the range of 113-117cm<sup>-1</sup>, and the dispersion peak I-2 which has a Raman shift in the range of 123-127cm<sup>-1</sup> exist.

[0036] The thing of each composition of Ag-Sb-Te, Ag-Sb, Sb, and Ag-In-Te is shown in drawing 4 as a Raman spectrum for reference besides the Raman spectrum of the thin film of In-Ag-Te-Sb-V system composition. This invention persons performed Raman spectroscopic analysis also to everything but these about the thin film of various composition, and identified the dispersion peak in In-Ag-Te-Sb system composition of this invention. Consequently, the dispersion peak I-1 is Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Originating, the dispersion peak I-2 is AgSbTe<sub>2</sub>. It turns out that it is what originating.

[0037] Let half-value width of the dispersion peak I-2 be a larger thing than that of the dispersion peak I-1 in the 1st mode. When it has the above-mentioned composition and the material for optical recording whose Raman spectrum is such is used, record sensitivity is high and an optical recording medium with a high modulation factor is realized. In these dispersion peaks, if the size relation of half-value width becomes reverse, record sensitivity and a modulation factor will become low. As for the half-value width of the dispersion peak I-2, it is desirable that they are 1.5 or more times of the half-value width of the dispersion peak I-1. In addition, it asks for half-value width by approximating measurement data using a Gaussian distribution function. Moreover, in case it asks for half-value width, the intensity of the spectrum in 200cm wave number to more than [ 1 ] is considered as the base line.

[0038] In the 1st mode, a dispersion peak as usually shown in drawing 4 besides the two above-mentioned dispersion peaks appears. The name of the atom related to each, a molecule, or a compound is appended to each dispersion peak of drawing 4.

[0039] The dispersion peak I-3 which exists in 170-185cm<sup>-1</sup> among these dispersion peaks is AgInTe<sub>2</sub>. It is considered the originating dispersion peak. As for the intensity of this dispersion peak I-3, it is desirable that they are 0.25 or less times also to any of the intensity of the dispersion peak I-1 and the intensity of the dispersion peak I-2. Rewriting endurance will become remarkably low if the intensity of the dispersion peak I-3 is too large.

[0040] In the material for optical recording of the 2nd mode of this invention, as shown in drawing 5, in a Raman spectrum, dispersion peak II-1 which has a Raman shift in the range of 105-125cm<sup>-1</sup>, and dispersion peak II-2 which have a Raman shift in the range of 140-160cm<sup>-1</sup> exist. It is desirable that main dispersion peaks are only these two substantially in the Raman spectrum of this mode. However, as shown in drawing 5, the 3rd dispersion peak may be accepted in a low frequency side about [ 5cm<sup>-1</sup> ] one from dispersion peak II-1.

[0041] The Raman spectrum for reference is shown in drawing 5 like drawing 4. It is the dispersion peak which is equivalent to two dispersion peaks of Sb crystal indicated to be dispersion peak II-1 and dispersion peak II-2 to drawing 5 as an object for reference, and originates in Sb-Sb. Moreover, the 3rd dispersion peak which adjoins dispersion peak II-1 is a peak originating in Ag<sub>3</sub>Sb. When this 3rd dispersion peak is accepted, the intensity is of the same grade as dispersion peak II-1. When the dispersion peak whose intensity is two of the same grade is accepted in the range of 105-125cm<sup>-1</sup>, the dispersion peak which exists in a RF side more is the above-mentioned dispersion peak II-1.

[0042] In the 2nd mode, the intensity of dispersion peak II-1 is larger than the intensity of dispersion peak II-2. When it has the above-mentioned composition and the material for optical recording whose Raman spectrum is such is used, it becomes that by which the reflection factor change in the case of rewriting was stabilized from immediately after initialization. As for the intensity of dispersion peak II-1, it is desirable that they are 1.3 or more times of the intensity of dispersion peak II-2. In addition, in case the intensity of a dispersion peak is measured, the intensity of the spectrum in 200cm wave number to more than [ 1 ] is considered as the base line.

[0043] Although intensity is large rather than the thing by the side of low frequency (equivalent to II-1) in the thing by the side of a RF (equivalent to II-2), by the material for optical recording of this invention, this size relation has reversed the dispersion peak of Sb crystal for reference. This is considered because Sb is influenced of other atoms in the material for optical recording of this invention, and this is the feature of the 2nd mode.

[0044] In the 2nd mode, the phenomenon in which movement magnitude becomes large is seen, so that dispersion peak II-1 moves to a RF side and the addition of V increases by addition of V which is one sort of the above-mentioned element M.

[0045] The formation method of a record layer [0046] In this invention, a vapor growth and the record layer which consists of material for optical recording of the above-mentioned composition by the spatter preferably are formed first. As mentioned above, since it is amorphous, this record layer heat-treats for initialization (crystallization). The above-mentioned Raman spectrum is a thing after heat treatment for initialization, and heat-treats by this invention on the conditions which can acquire the above-mentioned Raman spectrum for initialization. A spatter is performed in inert gas atmosphere, such as Ar. Moreover, although what is necessary is for flash plate light irradiation and whole heating just to perform heat treatment for initialization, laser beam irradiation can also perform it.

[0047] Rewriting to the optical recording medium of a rewriting this invention is performed like the conventional phase-change type optical recording medium mentioned above. You may add record power in the shape of a pulse. Since the accumulation in a record mark is suppressed and bulging (teardrop phenomenon) of the record mark back end section can be stopped by recording one signal by at least two irradiation, C/N improves. Moreover, the rate of elimination also improves by pulse-like irradiation. The concrete value of record power and elimination power can be determined experimentally. In addition, the thing of low power which does not affect the crystallized state of a record layer is used for the laser beam for reproduction.

[0048] the linear velocity of a record layer [ as opposed to a laser beam on the occasion of record to the optical recording medium of this invention ] -- usually -- 0.8 - 20 m/s a grade -- desirable -- 1.2 - 16 m/s it is .

[0049] The optical recording medium of this invention can choose from a large wavelength region, for example, the range of 100-5000nm, the light used for rewriting and reproduction free.

[0050] The concrete example of composition of the optical recording medium of a medium structure this invention is shown in drawing 1. In this drawing, the optical recording medium 1 has the lower dielectric layer 3, the record layer 4, the up dielectric layer 5, a reflecting layer 6, and a protective layer 7 on a substrate 2.

[0051] Since a light beam is irradiated by the record layer 4 through a substrate 2 by the optical recording medium of this composition, as for a substrate 2, it is desirable to consist of the transparent quality of the materials, for example, a resin, glass, etc., substantially to the light beam to be used. What is necessary is just to use acrylic resin, a polycarbonate, an epoxy resin, a polyolefine, etc. as a resin. Although especially the configuration and size of a substrate are not limited, it usually considers as

the shape of a disk, and thickness is set to about 0.5-3mm, and a diameter is set to about 50-360mm. Predetermined patterns, such as a groove, are prepared in the front face of a substrate if needed a sake [ the object for tracking, for the addresses, etc. ].

[0052] The lower dielectric layer 3 intercepts the heat which prevents oxidization of a record layer and is transmitted from a record layer to a substrate at the time of record, and protects a substrate. The up dielectric layer 5 is formed after record in order to emit the heat which remained in the record layer by heat conduction while protecting a record layer. Moreover, a modulation factor can be raised by preparing both dielectric layers. especially the dielectric used for each dielectric layer is limited -- not having -- for example, SiO<sub>2</sub> etc. -- silicon oxide and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. -- you may use various glass etc. that what is necessary is just to use various transparent ceramics, such as zinc sulfide, such as silicon nitride and ZnS, or such mixture Moreover, for example, the so-called LaSiON containing La, Si, O, and N, the so-called SiAlON containing Si, aluminum, O, and N or SiAlON containing Y, etc. can be used preferably. In these, that whose refractive index in the range of 400-850nm wavelength is 1.4 or more, for example is desirable, and that especially whose refractive index is 1.8 or more is desirable. In addition, the above-mentioned wavelength range is a wavelength range preferably used to the optical recording medium of this invention including 780nm which is the operating wavelength of the present CD player, and 630-680nm to which utilization is advanced as record wavelength of the next generation. The dielectric materials to be used are specifically Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and ZnS and SiO<sub>2</sub>. Mixture, and ZnS and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Mixture, and ZnS and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Mixture etc. is desirable. the thickness of the lower dielectric layer 3 -- desirable -- 500-3000Å -- it is more preferably referred to as 1000-2500Å By making a lower dielectric layer into such thickness, the substrate damage on for record can be prevented effectively, and, moreover, a modulation factor also becomes high. the thickness of the up dielectric layer 5 -- desirable -- 100-300Å -- it is more preferably referred to as 150-200Å Since a cooling rate becomes quick by making an up dielectric layer into such thickness, the edge of a record mark becomes clear and a jitter becomes low. Moreover, a modulation factor can be made high by considering as such thickness.

[0053] In addition, the lower dielectric layer 3 and/or the up dielectric layer 5 may consist of dielectric layers more than two-layer [ from which composition differs ] so that it may mention later, for example.

[0054] As for each dielectric layer, it is desirable to form by vapor growths, such as a spatter and a vacuum deposition.

[0055] What is necessary is just to usually consist of high reflection factor metals, such as an alloy containing simple substances, such as aluminum, Au, Ag, Pt, and Cu, or these one or more sorts, although especially the quality of the material of a reflecting layer 6 is not limited. As for the thickness of a reflecting layer, it is desirable to be referred to as 300-2000Å. It is hard coming to obtain sufficient reflection factor with thickness being under the aforementioned range. Moreover, even if it exceeds the aforementioned range, the improvement in a reflection factor is small and becomes disadvantageous in cost. As for a reflecting layer, it is desirable to form by vapor growths, such as a spatter and a vacuum deposition.

[0056] A protective layer 7 is formed for improvement in abrasion-proof nature or corrosion resistance. Although it is desirable to consist of matter of various organic systems as for this protective layer, it is desirable to consist of matter which stiffened a radiation-curing type compound and its constituent according to radiation, such as an electron ray and ultraviolet rays, especially. The thickness of a protective layer is usually 0.1-100 micrometers. What is necessary is to be a grade and just to form a spin coat, a gravure application, a spray coat, dipping, etc. by the usual method.

[0057] In order to make the reflection factor from a medium high, it is desirable to consider as the composition in which the higher dielectric layer of a refractive index exists in a substrate side in the aforementioned layered product including at least one layered product which a lower dielectric layer becomes from the two-layer dielectric layer in which a refractive index is different from each other. The desirable example in this composition is shown in drawing 2 . In drawing 2 , the optical recording medium 1 has the high refractive-index layer 31, the low refractive-index layer 32, the record layer 4, the up dielectric layer 5, a reflecting layer 6, and a protective layer 7 on a substrate 2. With this composition, the high refractive-index layer 31 and the low refractive-index layer 32 serve as the above-mentioned layered product.

[0058] The thing of comparatively a high refractive index of the dielectric materials which constitute the high refractive-index layer 31, for example, the thing whose refractive index with a wavelength of 400-850nm is two or more, is desirable among the above-mentioned dielectric materials.

[0059] The thing of comparatively a low refractive index of less than two thing, for example, a refractive index with a wavelength of 400-850nm, is [ the dielectric materials which constitute the low refractive-index layer 32 ] desirable. As such dielectric materials, they are SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, and LiF<sub>2</sub>. Such mixture etc. is desirable. In addition, although a reflection factor will improve further if such a layered product is piled up two or more, since the fall of a modulation factor will become remarkable if there are too many layered products, being referred to as 1-2 is desirable [ the number of layered products ].

[0060] As for the thickness of the high refractive-index layer 31, it is desirable to be referred to as 500-1500Å, and, as for the thickness of the low refractive-index layer 32, it is desirable to be referred to as 300-1500Å. moreover -- the case where two layered products are prepared -- the layered product by the side of a substrate -- a high refractive-index layer -- desirable -- 750-900Å -- more -- desirable -- 800-850Å, and a low refractive-index layer -- desirable -- 400-500Å -- it is -- the layered product by the side of a record layer -- a high refractive-index layer -- desirable -- 750-900Å -- more -- desirable -- 800-850Å, and a low refractive-index layer -- desirable -- 1000-1400Å -- they are 1200-1300Å

[0061] About a substrate 2, the record layer 4, the up dielectric layer 5, a reflecting layer 6, and a protective layer 7, it is the same as that of the example of composition shown in drawing 1 .

[0062]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0063] On the example 1 (1st mode) glass substrate, the sample thin film 1 which consists of material for optical recording with a thickness of 500nm was formed by the spatter. What stuck each chip of In, Ag, Te, and V on Sb target was used for the target.



When composition (atomic ratio) of the sample thin film 1 was measured by ICP, it was  $\text{In}_{4.44}\text{Ag}_{6.19}\text{Te}_{27.98}\text{Sb}_{60.42}\text{V}_{0.96}$ . In addition, this composition is a formula. In  $\{( \text{In}_a \text{Ag}_b \text{Te}_{1-a-b} )_1\text{-c Sb}_c\}_1\text{-d Md}$ , it is equivalent to  $a=0.11$ ,  $b=0.16$ ,  $c=0.61$ , and  $d=0.01$ .

[0064] Next, heat treatment was performed to the sample thin film 1 for 30 minutes at 250 degrees C into nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0065] When the electron diffraction investigated the crystallized state of the sample thin film 1 after heat treatment, it is Sb fine crystal and  $\text{AgSbTe}_2$ . Existence with a fine crystal was checked. An electron-diffraction image is shown in drawing 3.

[0066] About the sample thin film 1 after heat treatment, Raman spectroscopic analysis was performed using the argon laser (20mW of outputs) with a wavelength of 514.5nm. A Raman spectrum is shown in drawing 4.

[0067] In addition, to drawing 4, the Raman spectrum of a reference thin film which consists of at least one sort of Ag, Sb, and Te for identification of a dispersion peak is also written together. These reference thin films formed by the spatter on these conditions mostly with the sample thin film 1, and also performed heat treatment after formation on these conditions.

[0068] The dispersion peak I-1 is accepted in the 115cm<sup>-1</sup> neighborhood, and the dispersion peak I-2 is accepted in drawing 4 to the 125cm<sup>-1</sup> neighborhood. And the half-value width (about 45cm<sup>-1</sup>) of the dispersion peak I-2 is over the double precision of the half-value width (about 20cm<sup>-1</sup>) of the dispersion peak I-1. Moreover, the intensity of the dispersion peak I-3 in the 177cm<sup>-1</sup> neighborhood is 0.25 or less times of the intensity of the dispersion peak I-1 and the dispersion peak I-2.

[0069] Composition of example 2 (the 2nd mode) thin film was set to  $\text{In}_{5.52}\text{Ag}_{7.48}\text{Te}_{23.29}\text{Sb}_{61.71}\text{V}_{2.00}$ , and also the sample thin film 2 was formed like the example 1. This composition is a formula. In  $\{( \text{In}_a \text{Ag}_b \text{Te}_{1-a-b} )_1\text{-c Sb}_c\}_1\text{-d Md}$ , it is equivalent to  $a=0.15$ ,  $b=0.21$ ,  $c=0.63$ , and  $d=0.02$ .

[0070] Next, although heat-treated at 250 degrees C like the example 1 to the sample thin film 2, the processing time was made into 1 hour of the double precision of an example 1, and heat treatment was performed in Ar atmosphere.

[0071] When the electron diffraction investigated the crystallized state of the sample thin film 2 after heat treatment, it is Sb fine crystal and  $\text{AgSbTe}_2$ . Existence with a fine crystal was checked. And it turns out that crystallization is progressing compared with the sample thin film 1.

[0072] About the sample thin film 2, Raman spectroscopic analysis was performed like the example 1. The Raman spectrum of the sample thin film 2 is shown in drawing 5. Moreover, the Raman spectrum was shown also about the reference thin film produced like the reference thin film shown in drawing 4 for identification of a dispersion peak.

[0073] Dispersion peak II-1 is accepted in the 114cm<sup>-1</sup> neighborhood, and dispersion peak II-2 are accepted in drawing 5 to the 147cm<sup>-1</sup> neighborhood. And the intensity of dispersion peak II-1 is twice [ about ] the intensity of dispersion peak II-2.

[0074] After producing the sample thin film which consists of material for optical recording from which example 3V content differs and heat-treating on the same conditions with an example 2 to these, Raman spectroscopic analysis was performed. The Raman spectrum of these sample thin films is shown in drawing 6. In addition, composition of each thin film is shown in drawing 6.

[0075] Drawing 6 shows that dispersion peak II-1 which exists in the wave number [ of 115cm<sup>-1</sup> ]-1 neighborhood is moving to the RF side with increase of V content.

[0076] The photoresist was used for the front face of the example 4 disk-like glass substrate (0.6mm in the diameter of 120mm, thickness) 2, and the groove was formed in it by the 2P method. Besides the lower dielectric layer 3, the record layer 4, the up dielectric layer 5, the reflecting layer 6, and the protective layer 7 were formed, and it considered as the optical recording disk which has the composition of drawing 1. A groove is width of face of 0.74 micrometers. Depth 650A and pitch 1.48micrometer It carried out.

[0077] The lower dielectric layer 3 is ZnS and SiO<sub>2</sub>. It considered as the target and formed by the spatter. SiO<sub>2</sub>/(ZnS+SiO<sub>2</sub>) could be 15-mol %. The refractive index in the wavelength of 780nm of a lower dielectric layer was 2.33. Thickness of the lower dielectric layer 3 was set to 2000 A.

[0078] Next, the thin film of material for optical recording was formed like the example 1, and it considered as the record layer.

[0079] The up dielectric layer 5 was formed like the lower dielectric layer 3. Thickness of the up dielectric layer 5 was set to 200 A.

[0080] For a reflecting layer 6, Au is used for a target, it forms by the spatter, and thickness is 1500A. It carried out. By the spin coat method, after the application, the protective layer 7 hardened the ultraviolet-rays hardening type resin by UV irradiation, and formed it. the protective-layer thickness after hardening -- 5 micrometers it was.

[0081] Thus, the produced phase-change type optical recording disk was made into the sample 1. Moreover, formed the thin film of material for optical recording like the example 2, and it considered as the record layer, and also the sample 2 was produced like the sample 1.

[0082] Next, initialization processing was performed to each sample. The conditions of initialization processing were set as for 30 minutes at 250 degrees C like heat treatment of an example 1, and were made into 1 hour at 250 degrees C like heat treatment of an example 2 by the sample 1 at the sample 2.

[0083] With the sample 1, the reflection factor after initialization processing is 25% with 23% and a sample 2, and the reflection factor with high both was obtained. The sample 1 of record sensitivity will be a little higher. In addition, the reflection factor in the example of this specification is the value measured from the substrate side, and measurement wavelength is 680nm.

[0084] the place which measured the optimal linear velocity which can rewrite each sample -- a sample 1 -- 5.5 m/s it is -- a sample 2 -- 6.0 m/s it was. In addition, with this specification, the rate of elimination is -25 dB in the case of over-writing. It considers as the linear velocity which can rewrite the linear velocity which becomes the following, and is defined as the optimal

linear velocity which can rewrite the linear velocity from which the rate of elimination becomes the best. In addition, the rewritable optimal linear velocity was measured when rewritten 10 times.

[0085] Next, the record elimination property was compared about both samples.

[0086] The signal of 1-7 modulation was recorded by record power 10mW and elimination power 5mW, rotating each sample immediately after initialization processing with the optimal linear velocity in which each rewriting is possible. Consequently, the modulation factor of a sample 1 was 55%, the modulation factor of a sample 2 was 61%, and its all were high enough.

[0087] When carried out by repeating rewriting to each sample, the rate of elimination of a sample 1 was not stabilized to the 3rd number of times of rewriting. Specifically, the first-time rate of elimination was -21dB, and the rate of elimination when being stabilized was -31dB. On the other hand, with the sample 2, the rate of elimination was stable with -33dB from the first time. The rate of elimination of both [ these ] samples was stable to about 10,000 rewritings.

[0088] From the result of each above example to a book

---

[Translation done.]